

## 明 細 書

## タンパク質を除去した天然ゴム、その組成物および用途

## 5 技術分野

本発明はタンパク質が除去された天然ゴム、その組成物および用途に関する。さらに詳しくは、天然ゴムラテックスに特有の特定の分子量のタンパク質を実質的に含まない天然ゴム、その組成物およびその用途に関する。

## 10 背景技術

従来より、天然ゴムは、自動車用タイヤ、航空機用タイヤ、ベルト、接着剤などの工業用製品から手袋などの家庭用製品まで幅広く利用されている。かかる天然ゴムは、ゴム分のほか、水、タンパク質、無機塩類などを含むラテックスとして採取され、このラテックスを凝固して生ゴム（クレープゴムまたはスモークドシートゴム）が得られる。この生ゴムから、素練り、配合剤の配合、成形、加硫を経て目的とするゴム製品が製造される。

天然ゴムの新鮮ラテックスは、ゴム分約30～35% w/v (weight/volume) の外にタンパク質、脂質、糖質、無機物などの非ゴム成分を含んでいる。この新鮮ラテックスをギ酸で凝固して得た固形天然ゴム（生ゴム）には約6重量%の非ゴム成分が含まれている。これらの非ゴム成分は天然ゴムが特有の物性を示す上で重要なことが知られている。しかしながら、1990年頃から天然ゴムラテックス製品特に手袋に含まれるタンパク質の一部がI型の即時型アレルギーを引き起こすことが社会的な問題になり、米国FDAはラテックス製品から溶出タンパク質を低減するようにゴム製品の製造業者に警告を発した。

25 ラテックス中のタンパク質の低減方法としては、ラテックスを（i）繰り返し遠心分離する方法（ii）タンパク質分解酵素で処理する方法、（iii）アルカリで処理する方法および（iv）タンパク質分解酵素で処理したのち、アルカリで処理する方法（特開2003-20301号公報参照）が知られている。しかしなが

ら、(i)、(ii) および (iii) ではタンパク質を除去したゴムには、まだかなりの窒素分が含有され、耐アレルギー性は未だ十分ではなかった。また、タンパク質分解酵素を用いる方法 (ii) および (iv) では、タンパク質分解酵素をゴムから完全に取除くことはできず、何らかのアレルゲンとなる恐れのあるタンパク質分解酵素が残存するゴムしか得られなかった。さらに、(iv) ではタンパク質を除去する酵素処理に続くアルカリ処理の2工程が不可欠であって手法が煩瑣であり、また残存タンパク質によるアレルギー発現の恐れがないことは明らかにされていない。

すなわち、本発明者は天然ゴムラテックス中のタンパク質について詳細に研究したところ、天然ゴム中のタンパク質は図1に示すように、ラテックスの漿液(セラム)とゴム粒子表面に存在し、ラテックス中のゴム粒子は表面を脂質とタンパク質の二重膜で安定化されていることそして通常のタンパク質分解酵素ではタンパク質の全てを除去することは困難であることを見出した。

そのため、ラテックスを遠心分離する方法 (i) ではセラム中のタンパク質は除去できるがゴム粒子表面のタンパク質は除去できない。一方、ラテックスをタンパク質分解酵素で処理する方法 (ii) あるいはアルカリで処理する方法 (iii) ではゴム粒子表面のタンパク質を分解することができるが、その処理の際ゴム粒子の凝固が起るため、ゴム粒子に残存するタンパク質の酵素分解あるいは化学分解が極端に遅くなり、残存タンパク質の除去ができなくなる。さらに、上記 (ii) の方法ではタンパク質分解酵素の残存を避けることはできない。

かかる状況に鑑み、本発明者の一人は鋭意研究を重ねた結果、タンパク質含有率の指標となる窒素含有率を0.02%以下に低減した天然ゴムを製造する方法を見い出し、既に特許出願した(特開平6-56902号公報参照)。その方法は、天然ゴムラテックスを界面活性剤とタンパク質分解酵素で処理をした後、遠心分離によって濃縮と洗浄を1あるいは2回行う方法である。この方法によって得られたラテックスはタンパク質が高度に除去されているので、この低タンパク質の天然ゴムを用いて作製された手袋ではアレルギー発現が減少した。

しかしながら、この脱タンパク質の方法では、界面活性剤が約1%添加されて

いるため、通常の凝固方法で固形天然ゴムを製造することが困難であり、このため、分解したタンパク質を遠心分離によって除去する操作が必要であり、大量生産には向かなかった。また、この方法で得られた低タンパク質の天然ゴムは、より厳格な試験法であるスクラッチ法による臨床試験によってはまだ約 8 % の患者

5 に I 型アレルギーに陽性を示すことが認められ、その意味から言えばまだ、完全ではなかった (R. Hayakawa ら, Environ. Dermatol., 6, 10 (1999))。更に、タンパク質分解酵素を使用するためにそれ自体あるいはその分解物がラテックス中に残存することは避けられず、これらは上述の I 型アレルギーあるいはそれ以外のアレルギーを引き起こす原因物質

10 となる可能性が無視できない。

#### 発明の開示

##### 発明が解決しようとする課題

それ故、本発明の目的は、I 型アレルギーが発現する原因物質を究明し、その

15 究明事実に基づいてその原因物質を除去した天然ゴムを提供することにある。

本発明の他の目的は、本発明の天然ゴムと他のゴムとを配合して加工性と物性の良好なゴム組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明の上記天然ゴムからなるタイヤの製品を提供することにある。

20 本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

##### 図面の簡単な説明

図 1 は、天然ゴムラテックスにおけるタンパク質の分布を説明する説明図である。

25 図 2 は、実施例 1 および 2 で得られた本発明のゴムの SDS-PAGE の測定結果を示している。

図 3 は、比較例 1 で得られた天然ゴムの SDS-PAGE の測定結果を示している。

図 4 は、実施例 3 ～ 8 で得られた本発明の天然ゴムの SDS-PAGE の測定結果を示している。

図 5 は、実施例 9 で得られた本発明の天然ゴムの SDS-PAGE の測定結果を示している。

- 5 図 6 は、本発明の天然ゴム（実施例 15、16）、天然ゴム（比較例 6）およびタンパク質分解酵素による脱タンパク質天然ゴムのグリーン強度の比較を示す図である。

#### 課題を解決するための手段

- 10 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 1 に、SDS-PAGE 法により 14、31、45 kDa のバンドで特定されるタンパク質を実質的に含まないことを特徴とする天然ゴムによって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 2 に、本発明の上記天然ゴムと他のゴムからなるゴム組成物によって達成される。

- 15 最後に、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 3 に、本発明の上記天然ゴムを用いて製造されたタイヤによって達成される。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 20 以下、本発明について詳述する。まず、本発明の天然ゴムの製造法について説明する。

本発明の天然ゴムの製造方法はアニオン界面活性剤または非イオン界面活性剤の存在下で、水酸化アルカリで天然ゴムラテックスをケン化した後、凝固せしめ、必要に応じて凝固ゴムを水酸化アルカリあるいは界面活性剤の水溶液で洗浄することによって実施される。

- 25 水酸化アルカリで天然ゴムラテックスをケン化するとき、上記の如く、アニオン界面活性剤または非イオン界面活性剤を用いることにより、ラテックスの凝固を防止することができる。すなわち、界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が知られているが、この場合には

非イオン界面活性剤および／またはアニオン界面活性剤を用いる必要がある。

- 用いられる非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系などが挙げられる。さらに具体的
- 5    には、ポリオキシアルキレンエーテル系非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンポリオールアルキレンエーテル、ポリオキシアルキレンスチレン化フェノールエーテル、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェノールエーテル、ポリオキシアルキレントリスチレン化フェノールエーテルな
- 10    などが挙げられる。

前記ポリオキシアルキレンポリオールアルキレンエーテルのポリオキシアルキレンポリオールとしては、炭素数 2 ～ 12 の多価アルコールが挙げられ、例えばプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、シュクロース、ペンタエリトリール、ソルビタンなどが挙げられる。

- 15    ポリオキシアルキレンエステル系非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

- 多価アルコール脂肪酸エステル系非イオン界面活性剤としては、例えば炭素数 2 ～ 12 の多価アルコールの脂肪酸エステルまたはポリオキシアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルが挙げられる。より具体的には、例えばソルビトール
- 20    脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、脂肪酸ジグリセライド、ポリグリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。また、これらのポリアルキレンオキサイド付加物（例えばポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステルなど）も使用可能である。

- 25    糖脂肪酸エステル系非イオン界面活性剤としては、例えばショ糖、グルコース、マルトース、フラクトース、多糖類の脂肪酸エステルなどが挙げられ、これらのポリアルキレンオキサイド付加物も使用可能である。

アルキルポリグリコシド系非イオン界面活性剤としては、例えばアルキルグル

コシド、アルキルポリグルコシド、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド、ポリオキシアルキレンアルキルポリグルコシドなどが挙げられる。また、これらのポリアルキレンオキサイド付加物も使用可能である。

- 前記多価アルコール脂肪酸エステル系および糖脂肪酸エステル系界面活性剤の
- 5 脂肪酸としては、たとえば炭素数4～30の直鎖または分岐した飽和または不飽和脂肪酸が好ましく挙げられる。

- 界面活性剤におけるアルキル基としては、例えば炭素数4～30のアルキル基が挙げられる。また、ポリオキシアルキレン基としては、炭素数2～4のアルキレン基を有するものが挙げられ、例えば酸化エチレンの付加モル数が1～50モ
- 10 ル程度のものが挙げられる。

アニオン界面活性剤としては、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系などの界面活性剤が挙げられる。

- カルボン酸系界面活性剤としては、例えば炭素数6～30の脂肪酸塩、多価カルボン酸塩、ロジン酸塩、トール油脂肪酸塩などが挙げられ、好ましくは炭素数
- 15 10～20のカルボン酸塩である。炭素数が6未満ではタンパク質および不純物の分散・乳化が不十分であり、炭素数30を超えると水に分散し難くなる。

スルホン酸系界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ジフェニルエーテルスルホン酸塩等が挙げられる。

- 20 硫酸エステル系界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、トリスチレン化フェノール硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェノール硫酸エステル塩などが挙げられる。これらの化合物の塩としては、金属塩（Na、K、Ca、Mg、Zn等）、アンモニア塩、ア
- 25 ミン塩（トリエタノールアミン塩等）が挙げられる。

リン酸エステル系界面活性剤としては、例えばアルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンリン酸エステル塩などが挙げられる。これらの化合物の塩としては金属塩（Na、K、Ca、Mg、Znなど）、アンモニア塩、アミン塩

(トリエタノールアミン塩等)などが挙げられる。

上記の如き界面活性剤の使用量は、ゴムラテックスに対して0.01～0.7% (w/v) の割合で添加するのが好ましく、さらに好ましい範囲は0.03～0.5%であり、特に好ましくは0.05～0.3%である。下限より少ない  
5 と界面活性剤の作用が十分でなく、上限より多いとケン化ゴムラテックスの凝固反応が起こり難くなる傾向がある。

本発明者の一人が既に特許出願により提案した窒素量0.02%以下の天然ゴムを製造する従来方法、すなわち、界面活性剤とタンパク質分解酵素で処理する方法では、界面活性剤の使用量は1%前後が最低限必要であるので、上記の如く  
10 界面活性剤の使用量がより少ない量でタンパク質含有量の少ない天然ゴムを製造できることは本発明方法の1つの利点であり、大量生産に適する方法である1つの理由となる。

しかも、本発明方法により製造した天然ゴムは天然ゴムに特有の物性を発現するために重要な役割をもつことが知られている脂質を残した天然ゴムを製造する  
15 ことができる点でも優れている。

また、天然ゴムラテックスをケン化するための水酸化アルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく用いられる。水酸化アルカリの使用量は、ゴムラテックスに対して1～10% (w/v) の量が好ましい。1%より少ないと、反応に時間がかかりすぎるし、10%を超えると凝固反応が起こ  
20 り易くなる傾向がある。さらに好ましい量としては1～8%である。水酸化アルカリの使用量があまりに高すぎると脂質の大部分がケン化されて除去される傾向が見られるようになる。水酸化アルカリは10～30重量%の水溶液として天然ゴムラテックスに添加するのが好ましい。

水酸化アルカリと界面活性剤でケン化処理する天然ゴムラテックスは、新鮮な  
25 天然ゴムラテックスでも、高アンモニアラテックスでもかまわない。

反応時間としては特に制限はないが、反応は数分から1日程度行うことが好ましい。また、その間ラテックスは攪拌してもよいし、静置でもかまわないが、反応の促進上からは攪拌が好ましい。また、必要に応じて温度調節を行ってもよく、

好適な温度としては5℃から90℃、より好ましくは20℃から70℃である。

本発明方法は、ケン化の後次いで凝固剤を加えてゴムラテックスの凝固が行われる。

凝固剤としては、高分子凝集剤と酸あるいは塩と酸および／またはこれらの組合わせが好ましく用いられる。

高分子凝集剤としては、例えばアニオン型、カチオン型、非イオン型高分子凝集剤があるが、アニオン型およびカチオン型高分子凝集剤が好ましい。一例を挙げれば、アニオン型高分子凝集剤としては、例えばポリ（ナトリウムアクリレート）、ポリ（アンモニウムアクリレート）、ポリ（ナトリウムスチレンスルホネート）を挙げることができる。カチオン型高分子凝集剤としては、例えばポリ（エチレンアミン）、ポリ（2-ヒドロキシプロピル-N-メチルアンモニウムクロリド）、ポリ（2-ヒドロキシプロピル-1, 1-N-ジメチルアンモニウムクロリド）、ポリ〔N-（ジメチルアミノメチル）アクリルアミド〕、ポリ（2-ビニルイミダゾリニウムビスルフェート）、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）、ポリ（N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート）、ポリ〔N-（ジメチルアミノプロピル）メタアクリルアミド〕等を挙げることができる。

また、塩としては、各種の無機塩が使用可能であるが、好ましくは塩化ナトリウム、リン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸カルシウムなどが挙げられる。酸としては、各種の無機酸および有機酸が用いられるが、実用上、好ましくは硫酸、ギ酸、酢酸などが挙げられる。

凝固したラテックスはそれ自体公知の手段により固液分離され、分離後ゴム中の窒素分あるいは天然ゴムラテックス特有の着色をさらに減少せしめるために、必要により水酸化アルカリおよび／または界面活性剤の水溶液で洗浄するか、水酸化アルカリおよび／または界面活性剤水溶液に浸漬することができる。

これらの一連の反応はバッチ式でも連続式でも行うことができる。連続方式としては、例えばラテックスに水酸化アルカリと界面活性剤を添加してケン化反応が終了した後、さらにラインミキサーなどを用いて凝固剤を添加してラテックスの凝固を連続的行えば、従来不可能であった天然ゴムの連続的な生産方法を採用

用することもでき、画期的な天然ゴムの安価な大量生産方式となる優れた方法である。

上記本発明方法により製造された窒素含有量が低減された天然ゴムは、標準分子  
5 量マーカーを用いて得られた SDS-PAGE (SDS-Polyacryl  
amid Gel Electrophoresis 法) の検量線と対比して分  
析すると 14、31、45 kDa のバンドにより特定される天然ゴムに特有のタン  
パク質を実質的に含有していない点で特徴的であり、この点で従来知られた窒  
素含有量の低減された天然ゴムと異なっている。

本発明の天然ゴムは 0.02～0.30 重量%の窒素含量を有することができる  
10 る。また、本発明の天然ゴムはタンパク質分解酵素およびその分解物を実質的に  
含有していない。

すなわち、従来の方法である界面活性剤とタンパク質分解酵素により処理して  
製造した窒素含有量が低減された天然ゴムには、SDS-PAGE 法の分析では、  
窒素分を 0.02% 以下にしてもこれらのバンドが現れ、特定のタンパク質が完  
15 全に除去されていないことが判明した。具体的には同一レベルの窒素分含有量で  
比較すると、本発明の天然ゴムは、SDS-PAGE 法で分析すると、14、3  
1、45 kDa のバンドが実質的にあるいは完全に消失しているが、上記従来法  
により得られた天然ゴムでは極く僅かではあるが上記バンドが存在していること  
がわかった。また、上記従来法により処理した天然ゴムラテックスを遠心分離す  
20 ると、そのセラム相には明らかに天然ゴムラテックスに特有のタンパク質のバン  
ドが見出され、未分解のタンパク質が残存することを裏付けるが、一方、本発明  
方法で処理した天然ゴムラテックスを遠心分離した際のセラム相にはこのような  
バンドが見出されず、従って反応処理後の天然ゴムラテックスの凝固物には残存  
タンパク質がないことが容易に確認される。

25 また、本発明者の研究によれば、SDS-PAGE 法で 14、31 および 45  
kDa のバンドで特定されるタンパク質は I 型アレルギーの原因物質であること  
が究明されていることから、窒素を多少多く含有していても、SDS-PAGE  
法で分析したときに 14、31、45 kDa のバンドが実質的にない天然ゴムで

あれば I 型アレルギーの患者に対しても、安全に使用して問題のない手袋等のゴム材料として提供することができることが判明した。

従来の天然ゴムと異なる上記の如き本発明の天然ゴムが提供されるのは、タンパク質分解酵素で脱タンパクした天然ゴムは、タンパク質の一部の結合がタンパク質分解酵素で選択的に切れることにより窒素含有量が低減されるのに対し、本発明の水酸化アルカリを用いたケン化処理はタンパク質の結合が非選択的に且つ化学量論的に加水分解され低分子量化することによることも判明した。従って、本発明の天然ゴムはその残存窒素含有率に制限されることなく、天然ゴムラテックスに特有のタンパク質およびタンパク質分解酵素を実質的に含有していない点で特徴的である。

また、本発明の天然ゴムは、従来の天然ゴムと比較してグリーン強度が小さい。従来の天然ゴムラテックスから作成した試料のグリーン強度は、ほぼ 8 ～ 10 MPa であり、酵素法により脱タンパクした天然ゴムラテックスから作成した試料のグリーン強度はほぼ 4 ～ 6 MPa であるが、本発明の天然ゴムのグリーン強度はほぼ 0.1 ～ 3 MPa である。

このため、従来の天然ゴムの加工において必須のバンバリーなどを用いた素練りのプロセスが、製品によっては省略できるので、省エネルギー的に非常に有利である。

本発明の天然ゴムの加硫物性は従来の天然ゴムと比較してなんら変わることがなく、各種の合成ゴムとの組成物の加硫物性も優れた性質を示す。合成ゴムとしては、従来の天然ゴムがブレンド可能なゴムはすべて使用可能であり、SBR、NBR、BR、IR、EPR、EPDM、IIR等が挙げられる。これらのゴム組成物の加硫物性は従来の天然ゴムを用いたこれらのゴム組成物の加硫物性と同等またはそれ以上の値を示し、ケン化処理がゴム組成物の加硫物性に影響をあたえないことが確認された。

本発明によって得られたケン化処理した天然ゴムは、今まで述べた優れた物性により、タイヤ、その他のゴム製品などの用途に非常に有用である。

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はなんらこ

これらの実施例に制限されるものではない。

## 実施例

### 実施例 1

5     30%DRC (Dry Rubber Content) に調節した新鮮ラテックス (FL-latex と略記) 1.9 L に、NaOH 30 g を含む水溶液 100 ml とノニオン型界面活性剤である Triton X100 (iso-Octylphenoxypolyethoxyethanol, BDH Laboratory Supplier, Co.) 4 g を加えて 70℃ で 3 時間ケン化反応を行なった。このラテックス溶液に 0.025 %  
10     (w/v) のアニオン型高分子凝集剤、Floerger を 300 ml 加えた後、さらに 5 % (w/v) のギ酸 1.5 L を加えてゴムを凝固し、凝固物を水洗して 2 日間 50℃ で乾燥した。得られたケン化天然ゴム (SAP-NR-1 と略記) の窒素含有率は 0.133 % であった。このゴム約 5 g を 5×5 cm の大きさで 0.2-0.3 mm の厚さのシートにプレスした。この凝固したゴムを細片  
15     (2×10×1 mm) に切断し、2 % (w/v) SDS (Sodium dodecyl sulfate) 10 ml を用いて室温で 24 時間攪拌しながら抽出を 2 回行った。抽出液をカットオフ分子量 3.5 kDa の膜で 24 時間透析した。この液 300 μl に 10 % トリクロロ酢酸を含むアセトン 100 μl を加えてタンパク質を沈殿させ、これを遠心分離で集めてアセトンで洗浄後に 8 M の尿素水  
20     溶液 50 μl に溶解し、6 倍の濃縮に相当する抽出液とした。これを SDS-PAGE (Polyacrylamid gel Electrophoresis) を用いて測定した。

このものの SDS-PAGE の結果を図 2 に示した。図 2 中、1 は標準分子量マーカー、2 は実施例 1 (SAP-NR-1)、3 は実施例 2 (SAP-NR-  
25     1-1)、4 は新鮮ラテックスのセラム抽出物である。

この測定では SAP-NR-1 はゴム中のタンパク質に特有のバンドを示さず、窒素含有量が 0.133 % あるにもかかわらず SDS-PAGE 法による 14、31、45 kDa のバンドを示すタンパク質を含有していないことが明らかとな

った。

図2には比較のために新鮮ラテックスのセラム抽出物の同一条件によるSDS-PAGE法の結果も合わせて示した。14、31、45 kDaのバンドが明瞭に認められる。

## 5 実施例2

- 実施例1と同様の方法で凝固して得られたケン化天然ゴムの凝固物を70℃で3% (w/v) のNaOH水溶液の中に1.5時間浸漬した後、実施例1と同様の条件で水洗し、乾燥した。得られたゴム(SAP-NR-1-1と略記)の窒素含有率は0.025%と非常に低い値であった。実施例1と同様な条件でSDS-PAGE分析を行った結果を図2に示した。この場合にも当然のことながら、SDS-PAGE測定法による14、31、45 kDaのバンドを示すタンパク質を含有していないことが明らかとなった。

## 比較例1

- DRC10%の新鮮ラテックス2LにSDS20gとタンパク質分解酵素であるAlcalase 2.0T (NOVO Nordisk Bioindustry Co.) 0.8gを加えて室温で24時間反応を行った。反応したラテックスを15,000rpmで30分遠心分離による60%DRCへの濃縮と洗浄を2回行った。

- アセトンで凝固して得られた脱タンパク天然ゴムの窒素含有率は0.018%であった。この凝固したゴムの細片に切断し、実施例1と同様にしてSDS-PAGE測定を行った。結果を図3に示した。図3中、1は標準分子量マーカー、2は比較例1である。2には、31、45 kDaのバンドおよび21 kDa付近のバンドの存在が認められた。

## 実施例3～8

- 25 実施例1と同様な条件で実験を行った。ただし、ケン化の条件は表1に示した。

表 1

	ケン化の条件	得られたゴムの窒素含有量(%)
実施例3	NaOH1%—室温—1時間	0.336
実施例4	NaOH1%—70℃—1時間	0.133
実施例5	NaOH2%—室温—5時間	0.147
実施例6	NaOH2%—室温—25時間	0.08
実施例7	NaOH3%—70℃—1時間	0.100
実施例8	NaOH3%—70℃—5時間	0.119

(注)ケン化の条件は NaOH の濃度、反応温度、反応時間を示す。

- 5 得られたゴムの SDS-PAGE 測定を実施例 1 と同様の条件にて行った結果を図 4 に示した。図 4 中、1 は標準分子量マーカー、2～7 は順にそれぞれ実施例 3～8 である。実施例 3 の条件 (NaOH 1%—室温—1 時間) では SDS-PAGE 測定の結果 14 kDa 付近のタンパク質のバンドが多少現れるが (試料番号 2)、31、45 のバンドはほとんど存在しない。実施例 4～8 の条件では、
- 10 14、31、45 のバンドはまったく現れず、これらのケン化の条件で完全にタンパク質は除去されていることがわかった。

#### 実施例 9

- 実施例 3 で得られたケン化後の天然ゴムの凝固物 (実施例 3 の乾燥前の状態) を、さらに室温で 2% の NaOH 水溶液に 1 日浸漬した後、水洗、乾燥して SDS-PAGE テストを実施した結果を図 5 に示した。図 5 中、1 は標準分子量マーカー、2 は実施例 9 である。このように処理すれば、タンパク質の特有なバンドは完全に消失した。
- 15

#### 実施例 10～12

- 実施例 1 と同様に実施した。界面活性剤として、Trotton X100 の代わりに表 2 の化合物を用いた。結果はいずれの実施例のゴムも SDS-PAGE 測定により 14、31、45 kDa のバンドのタンパク質を含有しないことがわかった。
- 20

表 2

	界面活性剤	使用量 (対ゴム 100prt)	窒素含有量 (%)	タンパク質(kDa) 14、31、45
実施例10	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	0.3	0.145	存在せず
実施例11	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	0.3	0.168	存在せず
実施例12	ドデシルベンゼン スルホン酸ソーダ	0.4	0.173	存在せず

## 5 実施例13～14および比較例2～4

ケン化処理した天然ゴムおよび脱タンパク質天然ゴムのアレルギー試験を実施した。ゴム中に微量に存在する窒素含有分が即時型のI型アレルギー抗原を含むかどうか確認した。

比較の対象として、タンパク質分解酵素により脱タンパク質した天然ゴム（D  
10 PNR）も同様の条件でテストした。

実験はFIT BIOTECK社のFIT Kitを用いた酵素免疫測定法（ELISA）によるタンパク質の分析を行った。表3に結果を示した。

表 3

	ELISA測定法によるタンパク質量 (μg/ml)					N(%)
	Hev b1	Hev b3	Hev b5	Hev b6.02	Total	
実施例13	ND	ND	ND	ND	ND	0.133
実施例14	ND	ND	ND	ND	ND	0.035
比較例2	203	104	13	247	567	0.721
比較例3	ND	ND	ND	14	14	0.177
比較例4	ND	ND	ND	1.5	1.5	0.035

15 (Hev b1:MW 14.6 kDa、Hev b3:MW 22.3 kDa、Hev b5:MW 17.5 kDa、Hev b6.02:MW 4.7 kDaはそれぞれRubber elongation factor、Small rubber particle protein、Acidic latex protein、Mature Heveinと呼ばれているタンパク質)

サンプルは次の様にして作製した。

実施例 13 は新鮮ラテックスを NaOH 1% - 70℃ - 1 時間でケン化処理した

サンプルで後処理条件は実施例 1 と同様である。実施例 14 は実施例 13 のゴム  
5 を 2% NaOH 水溶液に室温で 1 日間浸漬したサンプル、比較例 2 は新鮮天然ゴムラテックスを凝固したサンプル、比較例 3 はタンパク質分解酵素、Alcalase 2.0T (NOVO Nordisk Bioindustry Co.) を用いて新鮮ラテックスを処理した後凝固したサンプル、比較例 4 は比較  
10 例 3 をタンパク質分解酵素で脱タンパクした後遠心分離を 2 回実施したのち凝固したサンプルである。

結果は比較例 2、3、4 とともにタンパク質が検出されたが、実施例 13、14 とともにタンパク質は検出されず、ケン化処理した天然ゴムでは、アレルギーの心配はないことが確認された。

実施例 15 ~ 16 および比較例 5 ~ 6

15 実施例 15 は 30% DRC の新鮮ラテックス 2 L を、NaOH 30 g を含む水溶液 100 ml、ノニオン界面活性剤である Triton X-100、4 g を加えて 70℃、3 時間の条件でケン化して得た。得られたラテックスをガラス板上に注ぎ、50℃で 1 日乾燥してフィルムを得た。これを水洗後に老化防止剤、BHT の 1% (w/v) エマルジョン溶液に浸漬する方法で老化防止剤を添加した。  
20 実施例 16 は実施例 15 のフィルムを 2% (w/v) NaOH 水溶液に室温、1 日間の条件で浸漬して得た。このフィルムも同様に BHT のエマルジョン溶液に浸漬して老化防止剤を添加した。

比較例 5 は、ムーニー粘度 60 の天然ゴム市販品を用いたものであり、比較例 6 は新鮮天然ゴムラテックスを凝固剤の Floerger とギ酸で凝固した天然  
25 ゴムを用いたものである。

未加硫ゴムおよび加硫ゴムの物性は Rubber Process Analyzer、RPA2000 (Alpha Technology Co) (RPA) を用いて測定した。ゴムの混練と加硫条件は以下の通りである。ゴムとゴ

△薬品は0.5Lのインターナルミキサーを用いて、50℃で13分間混練した。得られたラバーコンパウンドを2インチロールに2回通した後、加硫まで室温で24時間暗所に保存した。次の配合処方(表4)を用いて155度で加硫した。表5に加硫物性を示した。

5

表4

配合	カーボンブラック(CB)	カーボンブラックなし(no CB)
Rubber	100	100
CB	35	—
Sulfur	2	2
Stearic acid	3	3
ZnO	5	5
MBT	1	1
Antioxidant(6PPD)	2	2

数値:phr

註)MBT:2-メルカプトベンゾチアゾール(加硫促進剤)

6PPD:N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

10

表5

	比較例5	比較例6	実施例15	実施例16
CB配合				
Scorch time(t2)	2.09	1.40	1.23	1.13
Cure time(t90)	7.30	6.07	5.37	4.48
Tb	21.9	23.8	21.3	24.3
Eb(%)	580	540	530	540
M 100(MPa)	1.30	1.43	1.40	1.43
M 300(MPa)	5.32	7.30	7.11	7.13
M 500(MPa)	15.2	18.6	18.6	20.5
CBなし				
Scorch time(t2)	3.04	1.35	1.20	1.05
Cure time(t90)	7.27	5.09	5.09	4.24
Tb	16.0	15.1	8.78	14.3
Eb(%)	830	800	680	760
M 100(MPa)	0.50	0.52	0.53	0.56
M 300(MPa)	1.02	1.12	1.14	1.28
M 500(MPa)	2.03	2.34	2.78	2.44

また、図6にケン化天然ゴムのグリーン強度を示した。グリーン強度は比較例6>DPNR>実施例15>実施例16であり、ケン化した天然ゴムのグリーン強度は天然ゴム(FNR)、脱タンパク質酵素を用いた脱タンパク質天然ゴム5 (DPNR)と比較して非常に小さい点が特徴である。

#### 実施例17

ケン化天然ゴムと乳化SBRのブレンドゴムの加硫生成物の性質を示す。

ケン化天然ゴムは次のようにして作製した。フレッシュ天然ゴムラテックス1.9Lに、ノニオン型界面活性剤であるToritonX-100 4gとNaOH 10 H30gを含む水溶液100mlを加え70℃で3時間反応してケン化処理した。このラテックスを高分子凝集剤Floergerとギ酸で凝固した後、水洗した。

得られたゴムを0.5% (w/v) SDSを含む水溶液中に1% (w/v) の濃度で分散したBHT (老化防止剤: Butylated hydroxy toluene) 水溶液に50℃で24時間浸漬した。サンプルを50℃で24時間乾燥した。(サンプルSAP-H) 15

このようにして得られたSAP-Hを更に2% (w/v) NaOH水溶液に室温で24時間浸漬した後水洗し、SAP-Hと同様に処理し窒素含有量を下げたサンプル(SAP-L)を作製した。

それぞれのサンプルの窒素含有量はSAP-Hが0.110%、SAP-Lが20 0.094%であった。なお、両サンプルとも、SDS-PAGE測定により14、31、45kDaのバンドを示すタンパク質は含まれていないことを確認した。

両サンプルを、下記表6の配合処方(タイヤカーカス用処方)でSBR1502とブレンドして加硫組成物を作成し加硫物性を測定した。

1.1

表 6

NR	50phr
SBR1502	70phr
CBN660	43phr
Aromatic oil	8phr
ZnO	4phr
Stearic acid	1. 5phr
TMQ	1. 5phr
MBT	0. 5phr
TMTD	1phr
Sulfer	2. 5phr

TMQ: Polymerized 2, 2, 4-trimethyl-dihydroquinoline (老防)

MBT: 2-メルカプトベンゾチアゾール (加硫促進剤)

5 TMTD: テトラメチルチウラムジスルフィド (加硫促進剤)

混練は小型ミルで行い、1 mm厚さのシートで加硫を行った。加硫温度は1 5

5℃で加硫時間はR P Aで測定した加硫時間に従って変化させた。

10 加硫組成物の性質を下記表 7 に示した。

表 7

	FNR	SAP-H	SAP-L
Scorch time	1. 50	1. 45	1. 40
Cure time	3. 42	3. 30	3. 14
Tb (MPa)	12. 59	11. 49	11. 87
Eb (%)	338	323	331
100M (MPa)	2. 58	2. 38	2. 41
300M (MPa)	9. 86	8. 42	10. 41

表 8 には、加硫組成物の動的性質 (Dynamic properties)

15 と摩擦抵抗 (Abrasion resistance) を示した。

表 8

	FNR	SAP-H	SAP-L
Storage modulus E' (MPa)	5.172	5.080	5.069
Loss of modulus E'' (MPa)	0.162	0.152	0.153
Tan $\delta$	0.031	0.030	0.030
Heat build up (°C)	8.0	9.5	9.0
Dynamic compression set (%)	2.7	0.8	0
Abrasion (cm <sup>3</sup> )	0.100	0.098	0.106

- 5     なお、表中、FNRはフレッシュ天然ゴムラテックスをアセトンで凝固したゴムである。SAP-H、SAP-Lとも天然ゴムのSBR加硫組成物と同等の加硫物性ならびに動的性質、摩擦抵抗を示した。

## 請 求 の 範 囲

1. SDS-PAGE法により14、31、45 kDaのバンドで特定される天然ゴムに特有のタンパク質を実質的に含まないことを特徴とする天然ゴム。

5

2. 窒素含有量が0.02～0.30重量%である請求項1に記載の天然ゴム。

3. 生ゴムのグリーン強度が0.1から3 MPa（メガパスカル）である請求項1に記載の天然ゴム

10

4. 請求項1の天然ゴムと他のゴムからなるゴム組成物。

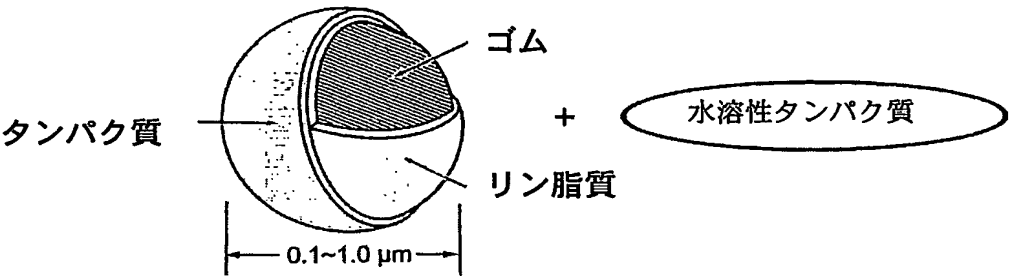
5. 他のゴムがSBR、NBR、BR、IR、EPR、EPDMまたはIIRである請求項4に記載のゴム組成物。

15

6. 請求項1の天然ゴムを用いて製造されたタイヤ。

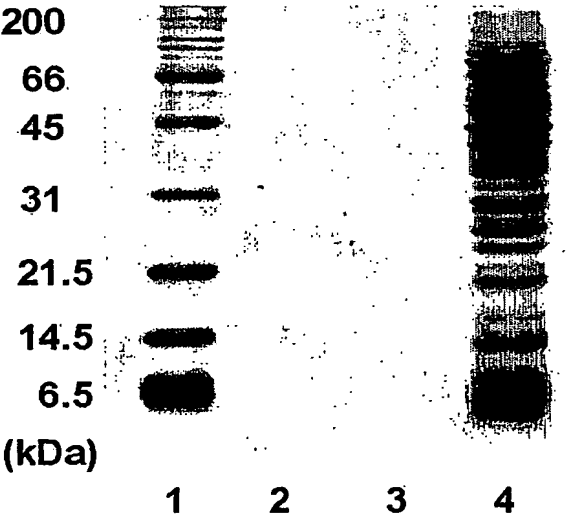
1 / 4

図 1



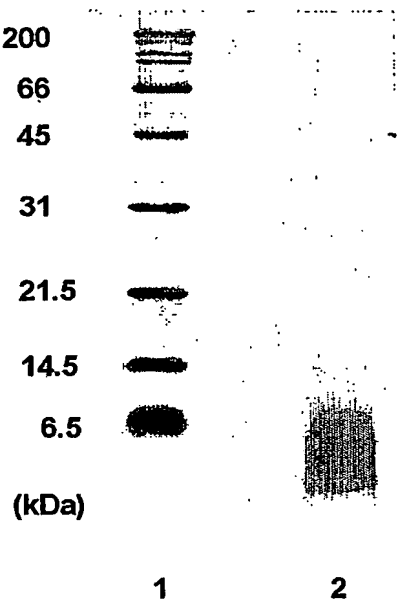
BEST AVAILABLE CO.

図 2



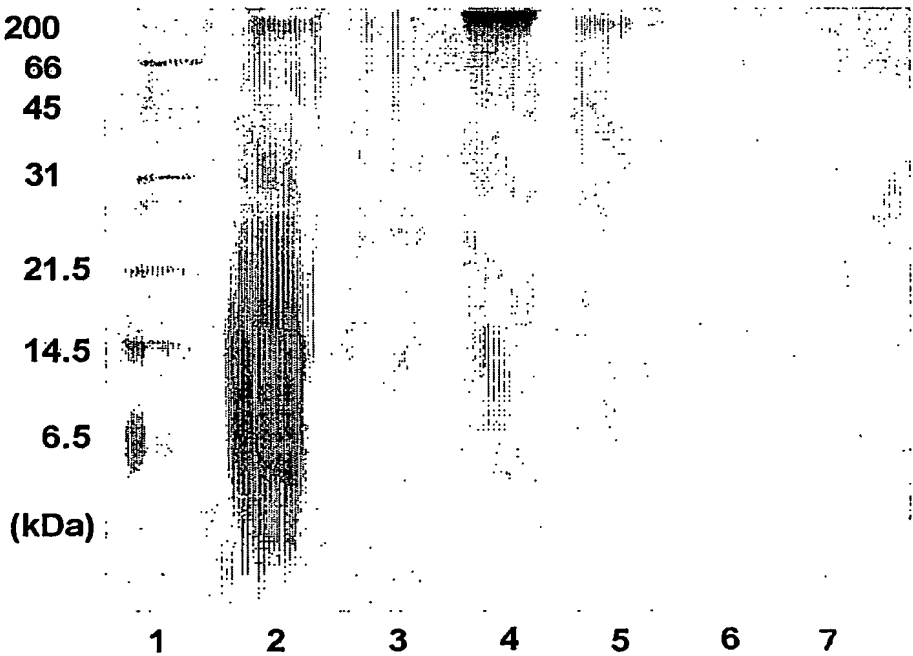
2 / 4

図3



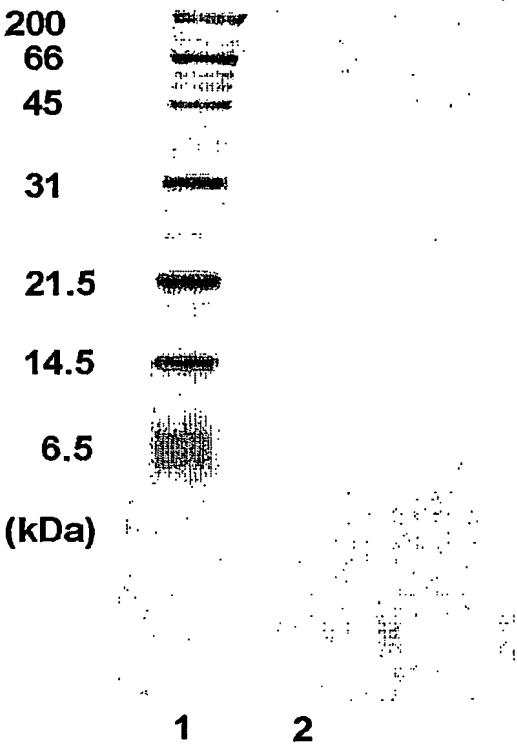
BEST AVAILABLE COPY

図4



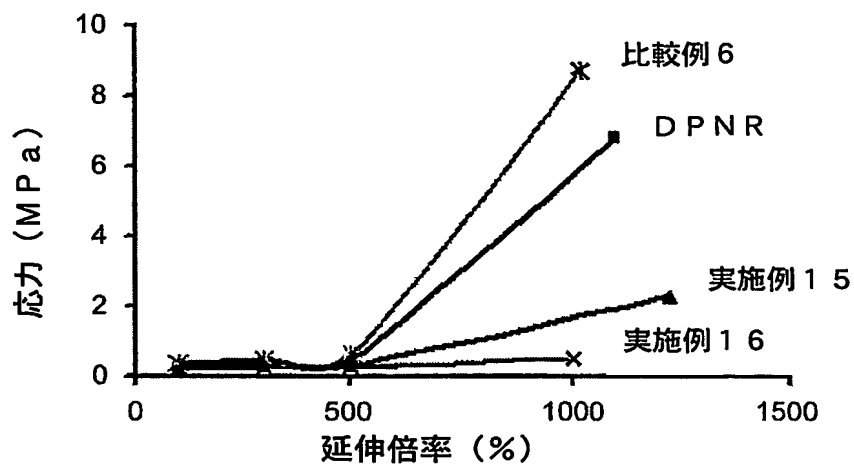
3 / 4

図5



BEST AVAILABLE C

图 6



BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16254

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08C1/04, B60C1/00, C08L7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08C1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1205491 A2 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.), 15 May, 2002 (15.05.02), Page 35, lines 46 to 47 & JP 2002-145904 A Column 1, lines 2 to 10	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
20 January, 2004 (20.01.04)

Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08C 1/04, B60C 1/00, C08L 7/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08C 1/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1205491 A2 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LT D.) 2002. 05. 15、第35頁第46-47行& JP 2002-145904 A、第1欄第2-10行	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

20. 01. 2004

## 国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456